

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 9 月 23 日 (23.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/081278 A1

- (51) 国際特許分類⁷: D06M 15/03, 11/65, 13/292, 11/56, 16/00, 11/71
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002789
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-068837 2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003) JP
- (71) 出願人 および
(72) 発明者: 坂井 拓夫 (SAKAI, Takuo) [JP/JP]; 〒5900132
大阪府堺市原山台 4 丁 1 3 番 6 号 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 伊章 (MIYAZAKI, Tadaaki); 〒5640063
大阪府吹田市江坂町 1 丁目 2 3 番 4 3 号 ファサード
江坂ビル 9 階宮崎国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTIBACTERIAL PECTOCELLULOSE

(54) 発明の名称: 抗菌性ペクトセルロース

(57) Abstract: It is intended to provide an antibacterial pectocellulose fiber or a pectocellulose fiber fabric obtained by treating a pectocellulose fiber or a pectocellulose fiber fabric with at least one chemical selected from the group consisting of an acid, a base, salts, thereof, a chelating agent and a pectin digesting enzyme so as to lower the pectin content in the pectocellulose fiber to 1 to 80% by mass based on the pectin content before the treatment and then loading an antibacterial agent comprising an ionic inorganic compound or an antibacterial agent comprising an organic compound on the thus treated pectocellulose fiber or pectocellulose fiber fabric.

(57) 要約: 本発明は、ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、ペクトセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して1~80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を提供する。

WO 2004/081278 A1

明 細 書

抗菌性ペクトセルロース

5

背景技術

本発明は、ペクトセルロースに抗菌剤が結合、特に化学結合した抗菌性セルロースに関し、特に、ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛にイオン性の抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛ならびにその製造方法に関する。

天然繊維の代表であるセルロース系繊維、例えば綿繊維は地球上で大量に生産されており、しかも最近よく話題になるリサイクル性を有する貴重な繊維である。また綿繊維自身、特に改質を加えなくとも本来、適度な吸湿性、ソフト性等を備えた快適な繊維材料である。しかしながら、近年、O-157細菌による食中毒事件や、24時間風呂におけるレジオネラ属菌問題等、各種の細菌に起因する事件が多発している。更に、住宅の高気密化に伴う湿気の増大や、換気不足に起因する細菌、カビ、ダニ等の発生問題も報道されている。このような状況下にあって、消費者の間には細菌に対する関心が近年著しく高まっている。この傾向に対応して各種の抗菌加工製品が市場に出回っており、具体的には繊維製品、キッチン製品、バス・トイレ用品、家電製品、住宅設備機器等の多岐にわたる製品が抗菌加工の対象になっている。

セルロース系繊維製品、例えば綿製品の抗菌加工には、抗菌剤として銀、銅等の抗菌性金属を用いる方法が知られている。銀イオンによる抗菌性繊維製品は、銀イオンが溶出することにより抗菌性が発現する溶出型薬剤が多く、この溶出型薬剤の担体として、ゼオライト、粘土鉱物、ガラス等が知られている。また、これらの抗菌剤とウレタン樹脂とを含有

む混合液をセルロース系繊維製品に含浸させ、乾燥させることにより抗菌性を付与させる方法が知られている。さらに、スプレーなどを用いて、抗菌剤を含む混合液を繊維に吹き付けるという方法も挙げられる。しかし、このような従来の抗菌加工を施されたセルロース系繊維製品の場合、比較的小さい洗濯回数で抗菌剤が繊維から脱離し、その結果比較的小時間のうちに抗菌効果が減少してしまうという問題がある。またメチロール系樹脂、架橋触媒を含む紡績油剤を含浸させるセルロース系繊維の抗菌性付与方法（特許文献1／特開2000-355880号公報）、ポリフェノールをスプレーとして綿繊維に銀イオン、銅イオン等の金属イオンを結合させる抗菌性付与方法（特許文献2／特開2000-204182号公報）等が提案されているが、抗菌性の持続性において必ずしも満足のものではない。

従って、例えば抗菌剤等の機能性物質を容易に、しかも安定して持続的に繊維に結合できる方法が求められている。天然繊維、例えば綿繊維はセルロースを主体とする多糖体で、その構成成分であるブドウ糖の水酸基に由来する陰イオン電荷を持っている。しかし、その電荷は極めて弱いので無機、有機を問わず他の機能性物質を綿繊維に直接結合させることができないので、この陰電荷を化学的処理によって増強させて機能性物質を綿繊維に直接結合させる方法の研究等が試みられている。また、微細粉にしたセラミックに抗菌剤等の機能性物質を吸着させてこれを綿繊維の中に導入する方法も開発されているが、いずれの場合も通常、過激な化学反応による前処理が必要で、この前処理によって綿繊維本来の性質が損なわれる上に処理コストが高み、これが綿繊維に機能性を付与することに対する高いハードルとなっている。従って、例えば抗菌剤等の機能性物質を容易に、しかも安定して持続的に、例えば綿繊維に結合できる方法が求められている。

本発明の目的は、天然セルロース繊維由来のセルロースに抗菌剤が結合したセルロースを提供するところにあり、また本発明の目的はペクトセルロース繊維上に抗菌剤が担持され、しかも抗菌剤が安定して持続的

に繊維に結合していて、抗菌剤が洗濯等によって容易に離脱しない抗菌性ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を提供するところにある。

5 発明の開示

本発明者は、上記課題に対して鋭意検討を行った結果、例えばペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、ペクトセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して1～80質量%になるよう酸塩基、それらの塩類、キレート剤および
10 ペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、イオン化したペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤
または有機化合物抗菌剤を結合する方法を採用すれば、ペクトセルロース中に含まれたペクチンに無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤
15 が結合されたペクトセルロースを含む抗菌性ペクトセルロースを提供できることを見出した。

本発明は、ペクトセルロース中に含まれたペクチンに無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤が結合されたペクトセルロースを含む抗菌性ペクトセルロースである。

20 前記結合の態様としては、化学結合が含まれており、前記ペクトセルロース中に含まれたペクチンにおけるイオン結合能を持つ活性基に、イオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤とがイオン結合されている。

前記ペクトセルロースは、限定されるものではないが、コウゾ、ミツ
25 マタを含む和紙、綿、麻、レーヨン、ケナフ、及びこれらの各原料の群から選ばれる素材に由来するペクトセルロースを使用することができる。

また、本発明の態好ましい様としては、

(1) ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、ペク

トセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して約 1 ～ 80 質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛、

(2) ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛が綿または麻からなる (1) 記載のペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛、

(3) 酸がリン酸、硫酸などの無機酸または酢酸などの有機酸であり、塩基が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリであり、塩がこれらの酸と塩基から形成される塩であり、キレート剤がエチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸などであることを特徴とする (1) または (2) に記載のペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛、

(4) 無機抗菌剤が銀、銅もしくはチタンまたはそれを含む化合物であり、有機抗菌剤が第 4 級アンモニウム、キチン、キトサン等であることを特徴とする (1) ～ (3) のいずれかに記載のペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛、

(5) ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、ペクトセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して約 1 ～ 80 質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛の製造方法、

(6) (1) ～ (4) のいずれかのペクトセルロース繊維からなる繊維

製品、に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

5 本発明は、ペクトセルロース中に含まれたペクチンに無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤が結合されたペクトセルロースを含む抗菌性ペクトセルロースである。前記無機抗菌剤としては、銀、銅もしくはチタンまたはそれを含む金属化合物が好ましく、前記有機抗菌剤が第4級アンモニウム、キチンまたはキトサンが好ましい。

10 本発明の実施態様としては、前記抗菌性ペクトセルロースから構成された抗菌性ペクトセルロース繊維として提供することができるが、「繊維」の形態に拘らず、抗菌性の複合セルロースとして提供することができる。

15 したがって、本実施形態としては、抗菌性ペクトセルロースそのものとして、或はかかる抗菌性ペクトセルロース繊維を含む各種の繊維製品として提供することができ、また前記抗菌性ペクトセルロース繊維が単独で又は他の繊維と混合又は複合されて含まれている繊維製品として提供することもできる。

20 具体的な本発明の実施態様は、ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、ペクトセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して約1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛に関する。

本発明におけるペクチンの定量方法は下記の方法によりおこなわれる。ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を0.1M

の水酸化ナトリウム溶液中にて 90℃で、60分間加熱処理し、その液中のガラクトuron酸量をカルバゾール-硫酸法によって測定し、これをペクチンの含量とする。より詳しくは、上記のように水酸化ナトリウムで処理した被検液 0.125 ml と 0.2 質量%カルバゾール溶液 (エタノール溶液) 0.125 ml を混合し、これに 31.5 N の硫酸溶校 1.5 ml を氷冷しつつ添加し、十分混合する。次いで、この混合溶液を 75℃で 20分間加熱後、室温にまで放冷して波長 570 nm における吸光度を分光光度計にて測定し、この吸光度から、別に既知量のガラクトuron酸の測定によって作成した標準曲線から被検液中のガラクトuron酸量を読み取り、読み取った数値からペクトセルロース繊維中のペクチン量を算出する。

本発明でいうペクトセルロース繊維はペクチンを含む天然繊維を意味し、またペクトセルロースはペクチンを含むセルロースを意味する。要するに、ペクチンを含む繊維又はセルロースであればどのようなものでもよい。ペクトセルロース繊維としては、例えば綿、麻、レーヨン等のセルロース系繊維を挙げることができ、中でも綿が好ましい。また、既述の様に、コウゾ、ミツマタを含む和紙、ケナフを用いることもできる。或はこれらの各原料形態を用いることができる。或は、これらの少なくとも2種以上を混合したものを用いることもできる。天然から採取されたペクトセルロース繊維はその種類、産地により異なるが、ペクチンを綿が通常約7～8質量%、麻が通常約10～11質量%含む。

本発明で用いられる酸は無機酸、有機酸のいずれでもよい。無機酸としては特に限定されず、リン酸、硫酸、硝酸、スルホン酸、塩酸、ホウ酸等が挙げられ、中でもリン酸、硫酸が好ましい。有機酸としては特に限定されることはなく、酢酸、ラク酸、カルボン酸、乳酸、蟻酸、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファミン酸、ピルビン酸等が挙げられ、中でも酢酸、ラク酸が好ましい。

塩基は特に限定されることはなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム、アデニン等を挙げるこ

ができ、中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムが好ましい。

塩は上記した酸と塩基から形成されるものであればいずれでもよく、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、リン酸第二カリウムが好ましい。

- 5 キレート剤としては、特に限定されず、具体的には、例えばエチレンジアミン四酢酸またはその塩、ニトリロ三酢酸またはその塩、クエン酸またはその塩、エチドロン酸、L-アスパラギン酸二酢酸、L-グルタミン酸二酢酸、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等が挙げられ、エチレンジアミン四酢酸またはその塩、ニトリロ三酢酸またはその塩、ヘキサメタリン酸ナトリウムが好ましい。
- 10

- 本発明におけるペクチン分解酵素として、好ましくはプロトペクチナーゼが用いられる。プロトペクチナーゼとは、植物組織中に存在する不溶性のプロトペクチンから水溶性のペクチンを遊離させる活性を有する酵素の総称である。本発明においては、ペクチン分解酵素として、この酵素を生産または含有する微生物またはその処理物が用いられてよい。また、ペクチン分解酵素として市販品を使用してもよい。この発明に用いられるペクチン分解酵素を生産する微生物としては、例えば、具体的には、次のものが挙げられる。
- 15

- 20 1. 酵母である微生物として下記のもものが挙げられる。トリコスポロン属に属する微生物としてトリコスポロン・ベニシレータム (*Tricosporon penicillatum*) ; エンドマイセス属 (*Endomyces*) に属する微生物として、エンドマイセス・ジエオトリカム (*Endomyces geotrichum*)、エンドマイセス・リンドネリ (*Endomyces lindneri*) ; エンドマイ
- 25 コプシス属 (*Endomycopsis*) に属する微生物としては、エンドマイコプシス・カプスラリス (*Endomycopsis capsularis*)、エンドマイコプシス・ベルナリス (*endomycopsis vernalis*); サッカロマイセス属 (*Saccharomyces*) に属するものとしては、サッカロマイセス・ウバルム (*Saccharomyces uvarum*)、サッカロマイセス・バイリー (*Saccharomyces*

bailii)、サッカロマイセス・デルブルエキー (*Saccharomyces delbrueckii*)、サッカロマイセス・フアーメンタテイ (*Saccharomyces fermentati*) ; シゾサッカロマイセス属 (*Schizosaccharomyces*) に属するものとして、シゾサッカロマイセス・オクトスポルス (5 *Schizosaccharomyces octosporus*) ; ピヒア属 (*Pichia*) に属するものとして、ピヒア・オリエンタリス (*Pichia orientalis*)、ピヒア・ポリモルフア (*Pichia polymorpha*)、ピヒア・ファリノーサ (*Pichia farinosa*) ; ハンセヌラ属 (*Hansenula*) に属するものとして、ハンセヌラサツルヌス (*Hansenula saturnus*) ハンセヌラ・ミヌタ (*Hansenula minuta*) ;
10 デバリオマイセス属 (*Debaryomyces*) に属するものとして、デバリオマイセス・ハンセニー (*Debaryomyces hansenii*)、デバリオマイセス・キャステリイー (*Debaryomyces castellii*) ; ハンセニアスポラ属 (*Hanseniaspora*) に属するものとして、ハンセニアスポラ・バルビエンシス (*Hanseniaspora valbyensis*)、ハンセニアスポラ・ウバルム (15 *Hanseniaspora uvarum*) ; トルロプシス属 (*Torulopsis*) に属するものとしては、トルロプシス・スフェリカ (*Torulopsis sphaerica*)、トルロプシス・ピヌス (*Torulopsis pinus*) ; カンジダ属 (*Candida*) に属するものとしては、カンジダ・クルセイ (*Candida krusei*)、カンジダ・グラエボーサ (*Candida glabrata*)、カンジダ・マケドニエンシス (20 *Candida macedoniensis*) ; およびクルイベロマイセス属 (*Kluyveromyces*) に属するものとしては、クルイベロマイセス・フラギリス (*Kluyveromyces fragilis*)、クルイベロマイセス・ラクチス (*Kluyveromyces lactis*)、クルイベロマイセス・マルキシアヌス (*Kluyveromyces marxianus*)、クルイベロマイセス・ドロソフィラルム (*Kluyveromyces drosophilae*)、およびこれらの微生物に類似の微生物と変異株の例えば下記の菌株 : トリコスポロン・ペニシレータム SNO-3 ATCC 42397、カンジダ・クルセイ IFO 0013、カンジダ・グラエボーサ IFO 1353、カンジダ・マケドニエンシス AKU 4587、デバリオマイセス・ハンセニー IFO 0794、デバリオマイセ

ス・キャステリー IFO 1359、エンドマイセス・チエオチリカム IFO 9541、エンドマイセス・リンドネリ AKU 4206、
 ハンセニアスポラ・バルピエンシス IFO 0115、ハンセニアスポラ・ウバルム IFO 1413、ハンセヌラ・サツルヌス IFO 0
 5 117、ハンセヌラ・ミヌタ IFO 0975、クルイベロマイセス・
 フラギリス IFO 0288、クルイベロマイセス・ラクチス IFO
 10 1090、クルイベロマイセス・マルキシアヌス IFO 0277、ク
 ルイベロマイセス・ドロソフィラルム IFO 1012、ピフィア・オ
 リエンタリス IFO 1279、ピフィア・ポリモルファ AKU 42
 15 50、ピフィア・ファリノーサ AKU 4251、サッカロマイセス・
 ウバルム IFO 0565、サッカロマイセス・バイリー IFO 10
 47、サッカロマイセス・デルブルエキー IFO 0285、サッカロ
 マイセス・ファーマンタティ IFO 0422、シゾサッカロマイセス
 ・オクトスポルス IFO 0353、トルロプシス・スフェリカ IFO
 15 0648、トルロプシス・ピヌス IFO 0741、エンドマイコプシ
 ス・カプスラリア IFO 0672、およびエンドマイコプシス・ベル
 ナリス AKU 4210；

2. バチルス属の微生物として下記のものが挙げられる。バチルス・
 サブチリス (*Bacillus subtilis*)、バチルス・アミロリクエファシエン
 20 ス (*Bacillus amyloliquefaciens*)、バチルス・セレウス (*Bacillus*
cereus)、バチルス・サーキュランス (*Bacillus circulans*)、バチルス
 ・コアギュランス (*Bacillus coagulans*)、バチルス・ファームス (*Bacillus*
firmus)、バチルス・リケニホルミス (*Bacillus licheniformis*)、バ
 チルス・プミルス (*Bacillus pumilus*)、バチルス・マセランス (*Baci Hus*
 25 *macerans*)、およびこれらの菌株に類似する菌と変異株である例えば下
 記菌株：バチルス・サブチリス IFO 3108, 3134, 3336
 , 3513, 12112, 12113, 12210, 13719, 1
 3721, 14117 および 14140 バチルス・アミロリクエファシ
 エンス IFO 14141、バチルス・セレウス IFO 3002 およ

び 3 1 3 2、バチルス・サーキュランス I F O 1 3 6 3 2、バチルス
・コアギュランス I F O 1 2 5 8 3、バチルス・ファームス I F O 3
3 3 0、バチルス・リケニホルミス I F O 1 4 2 0 6、バチルス・ブ
ミルス I F O 1 2 0 8 7 およびバチルス・マセランス I F O 3 4 9
5 0

3. 糸状菌の微生物として下記のもの挙げられる。ガラクトマイセ
ス・リーシ L (*Galactomyces reessii*L)、アスペルギルス・オリゼ (*Aspergillus oryzae*)、アスペルギルス・ソエ (*Aspergillus sojae*)、
リゾープス・オリゼ (*Rhizopus oryzae*)、トラメテス・サンジーナ (*Trametes sanguinea*)、
10 トラメテス・オリエンタリス (*Trametes orientalis*)、トラメテス・アルピダ (*Trametes albida*)、トラメテス
・キューベンシス (*Trametes cubensis*)、トラメテス・シンナバリナ
(*Trametes cinnabarina*)、トラメテス・ギボーサ (*Trametes gibbosa*)、
トラメテス・クサノアナ (*Trametes kusanoana*)、トラメテス・セリ
15 アリス (*Trametes serialis*)、及びこれらの菌株に類似する菌と変異
株である例えば下記菌株：ガラクトマイセス・リーシ L I A M 1 2 9
、トラメテス・サンジーナ I F O 6 4 9 0、6 4 9 1、トラメテス
・オリエンタリス I F O 6 4 8 3、6 4 8 4、トラメテス・アルピダ
I F O 6 4 3 4、6 5 1 0、トラメテス・キューベンシス I F O 9 2
20 8 5、トラメテス・ギボーサ I F O 4 9 4 6、トラメテス・クサノア
ナ I F O 6 2 6 4、トラメテス・セリアリス I F O 9 2 8 6、アスペ
ルギルス・オリゼ I F O 4 2 7 7、アスペルギルス・ソエ I F O 4 2
0 0、およびリゾープス・オリゼ I F O 4 7 3 4 である。

上記のペクチン分解酵素生産菌のなかで好ましいのは、クルイベロマ
25 イセス・マルキシアヌス (I F O 0 2 7 7)、クルイベロマイセス・フラギリ
ス (I F O 0 2 8 8)、トリコスポロン・ペニシレータム S N O - 3 (ATCC 42397
)、ガラクトマイセス・リーシ L (I A M 1 2 9)、バチラス・サブチリス (I F O
1 2 1 1 3)、バチルス・サブチリス (I F O 3 1 3 4) あるいはトラメテス・サ
ンジーナ (I F O 6 4 9 0) である。

本発明に用いられる酵素は、上記の微生物を常法によって培養し、処理して得られる。その培養条件は、使用する微生物によって必ずしも同一ではないが、酵素の生産量が最大になるように適宜決定される。培養に用いられる培地は、特に制限されず、通常の培養に汎用される各種栄養源を添加した培地のいずれも使用できる。汎用される培地には、デンプン、ペプトン、カゼイン加水分解物、酵母エキス、ブドウ糖、あるいは場合によってはリン酸塩、マグネシウム塩、カリウム塩などの無機塩類も適当に添加することができる。また小麦ふすま、大豆粉などの栄養源を添加してもよい。

- 10 これらの培地での微生物の培養条件は、目的とする酵素の生産量が最大となるように適宜決定されるが通常約20～37℃にて、通常約10～50時間培養される。培養は振盪、静置、通気攪拌あるいは団体培養のいずれでもよい。

- 15 上記のようにして得られた培養液は、そのままペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を浸漬して処理することができるが、培養液を遠心分離、濾過、透析などによって菌体などの固形分の全部もしくは一部を除いた酵素液を用いるのが好ましい。またこの酵素液をさらに通常の方法、例えばカラムクロマトグラフィーなどによって精製して得た酵素を適切な濃度に希釈した酵素液を用いてもよい。また酵素液にはペクチンの分解作用を促進する物質例えば無機塩、界面活性剤などを添加してもよい。

- 25 ペクトセルロース繊維にはセルロース以外にワックス、ペクチンおよびタンパク質等、いわゆる不純物が含まれており、ペクトセルロース繊維が親水性になることを妨げている。したがって、精練と称し、例えばアルカリと共に、一般には界面活性剤を主成分とする精練助剤の混合液へペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を浸し、高温下（約90℃以上）で処理する方法がとられており、これによってペクトセルロース繊維中に含まれる不純物が完全に除去されて後、実用に供されている。

本発明は、ペクトセルロース繊維中に含まれる不純物の大半を占めるペクチンが酸性多糖体で反応性に富んでいることに着目して、ペクトセルロース繊維中に含まれるペクチンを完全に除去することなく、ペクトセルロース繊維の親水性を損なうことのない程度にペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、ペクトセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチン含有量に対して約1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理し、ペクチンにイオン結合能を持つ活性基を生成せしめることを特徴とする。

ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理した後、所望により蒸留水で洗浄してもよいし、あるいは酸で洗浄してもよい。次いで乾燥して、処理されたペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛（イオン結合能のある活性基を有するペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛）を得る。酸、塩基、それらの塩類、キレート剤のいずれかで処理する場合の処理条件としては、処理のためのこれらの化合物の濃度が通常約0.01～100mM、好ましくは約0.1～50mM、処理温度が通常約5～40℃、好ましくは約15～25℃、処理時間が通常約0.1～5時間、好ましくは約1～2時間である。ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛をペクチン分解酵素で処理する場合、上記のようにして得られるペクチン分解酵素の培養液へ、そのままペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を浸漬して処理することができるが、ペクチン分解酵素の培養液を遠心分離、濾過、透析などによって菌体などの固形分の全部もしくは一部を除いたペクチン分解酵素液を用いて処理するのが好ましい。またこのペクチン分解酵素液をさらに通常の方法、例えばカラムクロマトグラフィーなどによって精製して得たペクチン分解酵素を適切な濃度に希釈したペ

クチン分解酵素液を用いてもよい。またペクチン分解酵素液にはペクチンの分解作用を促進する物質、上記した塩（好ましくは無機塩）、例えばカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤あるいはノニオン界面活性剤等の界面活性剤等を添加してもよい。ペクチン分解酵素の添加濃度は通常約 1 ～ 5 0 0 0 ユニット／m l（水溶液）、好ましくは約 1 0 0 0 ～ 3 0 0 0 ユニット／m l（水溶液）である。ここでペクチン分解酵素 1 ユニットとは、レモンの皮のアルベド層を分解し、1 時間に 1 μ モルのガラクチュロン酸に相当する量のペクチンを遊離させる酵素量として定義される量である。ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛をペクチン分解酵素で処理する場合の処理条件として、処理時間が通常約 0. 5 ～ 2 4 時間、好ましくは約 2 ～ 1 0 時間、ペクチン分解酵素水溶液の p H が通常約 5 ～ 1 0、浸漬処理温度が通常約 3 0 ～ 5 5 $^{\circ}$ C、好ましくは約 3 0 ～ 4 0 $^{\circ}$ C である。p H 調整のため、水溶液としてリン酸緩衝液等の緩衝液を用いればよい。

次いで、上記のようにして得られる、処理されたペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛（イオン結合能を持つ活性基を有するペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛）に抗菌剤を担持させる。抗菌剤としては、無機抗菌剤、有機抗菌剤のいずれであってもよい。

無機抗菌剤として、例えば、具体的には銀ブロムまたはヨード錯塩、あるいは銀、銅、亜鉛、白金、ニッケル、コバルト、クロム、チタン等の金属イオン、またはそれら金属の酸化物、水酸化物などの金属化合物等が挙げられる。この中で銀の金属イオンが好ましい。これらの無機抗菌剤は 1 種類を単独で用いてもよいし、複数種類を組み合わせ用いてもよい。

有機抗菌剤として、例えば、具体的には第 4 級アンモニウム、チアペンタゾール、バイアジンあるいはキチン、キトサンの如きポリカチオン等が挙げられる。この中で第 4 級アンモニウム、キトサンが好ましい。これらの有機抗菌剤は 1 種類を単独で用いてもよいし、複数種類を組み

合わせて用いてもよい。

ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を抗菌剤で処理する場合、処理条件として、抗菌剤の濃度が通常約 0.1 ~ 100 mM、好ましくは約 1 ~ 30 mM、処理温度が通常約 5 ~ 40 °C、好ましくは約 15 ~ 25 °C、処理時間が通常約 0.1 ~ 5 時間、好ましくは約 1 ~ 2 時間である。

本発明による抗菌剤が担持された抗菌性ペクトセルロース繊維を用いて布帛を作製する方法は、特に限定されず公知の方法を用いてよい。抗菌剤が担持された抗菌性ペクトセルロース繊維を、例えば平織、朱子織、綾織、横縞織、からみ織または斜こ織などにすることにより、織物を得ることができる。また、抗菌剤が担持された抗菌性ペクトセルロース繊維を、例えば平編み、ゴム編みもしくはパール編みなどの横編み、シングルデンビー編みもしくはシングルデンビー編みなどの縦編み、またはレース編み等することにより、編物を得ることができる。また、抗菌剤が担持されていないペクトセルロース繊維を用いて布帛を作製し、本発明によりこの布帛に抗菌剤を担持してもよい。この場合も同様に、布帛を作製する方法は特に限定されず公知の方法を用いてよい。布帛として、例えば上記したものが挙げられる。

以上のようにして得られる本発明にかかる抗菌剤が担持されたペクトセルロース繊維、ペクトセルロース布帛は、種々の用途の繊維製品に使用することができる。また本発明のペクトセルロースを抗菌性セルロース原料として提供することができる。

本発明のかかる繊維製品としては、例えば、衣類；ハンカチ、アクセサリ、リボン類、タオル、布巾、ワイピングクロス（靴磨き、床磨き、眼鏡拭き等）もしくはのれんなどの家庭用雑貨；毛布、シーツ、ベッドカバー、枕カバー、布団もしくは座布団など寝装寝具用品；カーペット、カーテンもしくは壁紙などの家具・インテリア用品；ガーゼ、マスクもしくはキャップなどの医療資材；手芸洋裁用材料などのホビー用品などが挙げられる。本発明にかかる繊維製品は、本発明にかかる抗菌剤

が担持されたペクトセルロース繊維布帛のみから構成されていてもよいし、繊維製品の一部のみに使用されていてもよい。また、本発明にかかる繊維製品は、本発明による抗菌剤が担持されたペクトセルロース繊維のみから構成されていてもよい。

5

実施例

以下に本発明を実施例に基づいて、より具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例 1〕

- 10 未精練の綿ユカタ地（綿原産地：パキスタン、使用綿糸番手：20番手（たて、よこ共）、織物タイプ：平織り、サンプルの大きさ：幅8cm×長さ8cm、質量：0.68g）をペクチン分解酵素水溶液で処理した（この処理をバイオ精練と称する）。すなわち、上記サンプルをペクチン分解酵素3000ユニット/ml（水溶液）、界面活性剤（ウオ
15 ミンTE、東海製油株式会社製）0.1質量%を含む溶液に室温、処理時間2時間の条件下にて浸漬した（以下、このようにして処理したものをバイオ精練布と称する）。

- このバイオ精練布を十分水洗した後、乾燥した（以下、この布をイオン化布と称する）。このイオン化布を50mlの蒸留水に投入し、攪拌
20 後、この蒸留水のpHを測定したところpHが5.2であった。蒸留水から取り出したイオン化布をガラス容器に入れ、これに硝酸銀溶液を最終濃度で10mMになるように加えて攪拌しつつ室温で1時間反応させた。このようにして硝酸銀溶液を処理したイオン化布（以下、銀処理布と称する）を溶液から取り出し、よく絞って溶液を除去した後、これ
25 を蒸留水で十分洗浄した。この蒸留水による洗浄水のpHと上記に測定したpH（5.2）の差から、 $pH = -\log H^+$ によって布に結合した銀イオンの量を算出した結果、本発明による銀処理布に約6ミリモルの銀イオンが結合していた。なお、バイオ精練布の綿繊維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン

含有量は綿繊維に対して 3.4 質量%であった。

別に、対照として、上記の未精練の綿、ユカタ地（綿原産地：パキスタン、使用綿糸番手：20番手（たて、よこ共）、織物タイプ：平織り、サンプルの大きさ：幅8cm×長さ8cm、容量0.68g）を0.

- 5 1Nの水酸化ナトリウム溶液中で90℃で1時間加熱処理した布（以下、化学精練布と称する）を作成した。この化学精練布に対してバイオ精練布で行ったと同様の硝酸銀溶液処理を行った（これを対照銀処理布と称す）。本発明による銀処理布の場合と同様に、対照銀処理布の銀イオンの量を算出した結果、対照銀処理布には銀イオンの結合が確認されな
10 かった。なお、化学精練布の綿繊維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対して0質量%であった。

- また、蛍光X線測定装置（株式会社島津製作所製）にて本発明による銀処理布および対照銀処理布の銀イオンの結合量を測定した結果、各々
15 6.5ミリモル、1ミリモル以下であった。

- 本発明による銀処理布および対照銀処理布の抗菌性能を評価するために、次のように行った。すなわち、シュードモナス エルギノーザ（*Pseudomonas aeruginosa*）を添加した二つの培地（2質量%グルコース、0.5質量%ペプトン、0.5質量%酵母エキスを含む培地（以下、GYP培地と称す））各5ml中に、上記のように作成した本発明による銀処理布および対照銀処理布サンプル（各サンプルの大きさ：2.5cm x 2.5cm、各サンプル質量：0.08g）を各々これらの培地に投入してシュードモナス エルギノーザを培養した（培養条件として、温度：30℃、培養時間：24時間）。各々の培養終了後、各々の培養液1mlを採取して、これらを蒸留水にて各々5倍に希釈し、
20 各々の吸光度（660nmにおける）を測定して、各々の吸光度の数値を各々の抗菌性の指標とした。本発明による銀処理布および対照銀処理布の吸光度測定結果を表1に示した。表1から分かるように、本発明による銀処理布を培地に添加した場合には、吸光度の値が小さくシュード
25

モナス エルギノーザの生育は認められず、本発明による銀処理布が抗菌性を有することが明確になった。また、対照銀処理布の場合には、吸光度の値が大きく、シュードモナス エルギノーザの増殖が見られ、したがって抗菌効果は見られず、本発明による銀処理布の有利性が立証された。

次に、抗菌性の安定性を評価するために、本発明による銀処理布の繰り返し水洗による抗菌性の変化を見た。すなわち、上記のように本発明による銀処理布を上記シュードモナス エルギノーザ培養培地に投入し、上記条件にて培養した後、本発明による銀処理布を取り出して、100 ml の蒸留水中にて1時間洗浄した後、これを再度新たに準備したシュードモナス エルギノーザ培養培地に投入し、上記条件にて培養した後、上記と同様に再度の培養液の吸光度を測定した。これらの一連の操作を5回繰り返した。その結果を表2に示した。表2から分かるように、本発明による銀処理布は5回の水洗後も吸光度の値が示すように抗菌性が減退することなく安定していることが分かる。

【表1】

	660 nm における吸光度 (*)
銀処理布 (本発明)	0.069
対象銀処理布	2.905

*) 分光光度計により 660 nm における吸光度を測定してシュードモナス エルギノーザ (*Pseudomonas aeruginosa*) の増殖の程度を判定した (以下も同じ)。

【表 2】

銀処理布の水洗による抗菌性の影響

水洗回数	660 nm における吸光度
0	0.069
1	0.064
2	0.068
3	0.061
4	0.069
5	0.064

5 【実施例 2】

実施例 1 と同様の未精練の綿ユカタ地（綿原産地：パキスタン、使用綿糸番手：20 番手（たて、よこ共）、織物タイプ：平織り、サンプルの大きさ：幅 8 cm×長さ 8 cm、質量：0.68 g）を界面活性剤（ウオミン TE、東海製油株式会社製）0.1 質量％を添加した 0.5 M のヘキサメタリン酸ナトリウム溶液に浸漬し、時々攪拌しつつ、80℃
 10 で 1 時間加熱処理した。これを、十分水洗して乾燥した後、実施例 1 と同様にこれに硝酸銀を処理した。実施例 1 に記載したと同様に pH の差による方法によって、上記のように硝酸銀を処理した上記サンプル中の銀イオン量を算出した結果、7 ミリモルの銀イオンが結合していた。な
 15 お、0.5 M のヘキサメタリン酸ナトリウム溶液にて処理した上記の綿織物の綿繊維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対して 6.4 質量％であった。

【実施例 3】

20 実施例 1 と同様の未精練の綿ユカタ地（綿原産地：パキスタン、使用綿糸番手：20 番手（たて、よこ共）、織物タイプ：平織り、サンプルの大きさ：幅 8 cm X 長さ 8 cm、質量：0.68 g）を界面活性剤（

ウオミンTE、東海製油株式会社製) 0.1質量%を添加した0.02 Mのリン酸第二カリウム溶液に浸漬し、時々攪拌しつつ、80℃で1時間加熱処理した。これを、十分水洗して乾燥した後、実施例1と同様にこれに硝酸銀を処理した。実施例1に記載したと同様にpHの差による方法によって、上記のように硝酸銀を処理した上記サンプル中の銀イオン量を算出した結果、10ミリモルの銀イオンが結合していた。なお、上記のように0.02 Mのリン酸第二カリウム溶液にて処理した上記の綿織物の綿繊維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対して5.9質量%であった。

〔実施例4〕

実施例3と同様に硝酸銀を処理したサンプル0.6 gを100 mlの蒸留水で攪拌しつつ水洗をくり返し、実施例1と同様に抗菌性の安定性の評価を行ったところ、少なくとも5回的水洗では抗菌性の減退は認められなかった(表3)。

【表3】

水洗による抗菌性の影響

水洗回数	660 nmにおける吸光度
0	0.071
1	0.066
2	0.067
3	0.061
4	0.070
5	0.060

〔実施例5〕

実施例3と同様に硝酸銀を処理したサンプル0.6 gを、蒸留水中に

て1時間洗浄する代わりに、0.1%の玉の肌石鹼株式会社製のプアベース食器洗い0.1質量%石鹼液（弱アルカリ性、純石鹼28%含有）100ml中にて、80℃で1時間洗濯をくり返すこと意外は、実施例4と同様に抗菌性の安定性の評価を行ったところ、少なくとも5回の洗濯では抗菌性の減退は認められなかった。（表4）。

【表4】

洗濯による抗菌性の影響

洗濯回数	660 nm における吸光度
対照（銀処理前）	2.812
0	0.108
1	0.134
2	0.122
3	0.110
4	0.133
5	0.125

10

〔実施例6〕

硝酸銀のかわりに硫酸銅を、未精練の綿ユカタ地の代わりに綿編織物（使用綿糸：20番手、編みタイプ：天竺、サンプルの大きさ：たてXよこ8cmX8cm）を使用した以外は実施例1と同様の処理をすることによって、綿編織物を硫酸銅で処理し、実施例1に記載したと同様にpHの差による方法によって銅イオン量を算出したところ、綿編織物中に10ミリモルの銅イオンが確認された。なお、実施例1と同様にバイオ精練した上記の綿編織物の綿繊維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対

15

して 3. 1 質量%であった。

〔実施例 7〕

5 硫酸銅の代わりにキトサン（キトサン 10B、フナコシ株式会社製）を使用した以外は実施例 6 と同様に処理した。綿編織物中に 5 ミリモルのグルコサミンに相当するキトサンの結合が確認された（エルソンーモルガン法によりキトサンを定量した）。なお、実施例 1 と同様にバイオ精練した上記の綿編織物の綿繊維中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対して 3. 2 質量%であった。

10

〔実施例 8〕

綿ユカタ地の代わりに 20 番手綿糸（パキスタン綿）1 g を使用した以外は実施例 3 と同様に処理した。実施例 1 に記載したと同様に pH の差による方法によって銀イオン量を算出した結果、20 番手綿糸中に 6
15 ミリモルの銀イオンの結合が確認された。なお、実施例 3 と同様に 0. 02 M のリン酸第二カリウム溶液により処理した上記の綿糸中のペクチン含有量を上記のペクチン定量方法にしたがって測定した結果、ペクチン含有量は綿繊維に対して 6. 0 質量%であった。

20 産業上の利用可能性

本発明は、以上の通り、抗菌剤はペクトセルロース繊維上に強固に担持され、安定的にかつ持続的に抗菌剤がペクトセルロース繊維に結合していて、洗濯によって容易にペクトセルロース繊維から離脱しない。

従って、抗菌性ペクトセルロース繊維として、抗菌性ペクトセルロース繊維布帛として利用することができることから、各種の繊維製品、例
25 えば、衣類；ハンカチ、アクセサリ、リボン類、タオル、布巾、ワイピングクロス（靴磨き、床磨き、眼鏡拭き等）もしくはのれんなどの家庭用雑貨；毛布、シーツ、ベッドカバー、枕カバー、布団もしくは座布団など寝装寝具用品；カーペット、カーテンもしくは壁紙などの家具・

インテリア用品；ガーゼ、マスクもしくはキャップなどの医療資材；手芸洋裁用材料などのホビー用品などに利用することができる。また、抗菌性セルロースそのものとして利用することができる。

請求の範囲

1 ペクトセルロース中に含まれたペクチンに無機化合物抗菌剤ま
5 たは有機化合物抗菌剤が結合されたペクトセルロースを含む抗菌性ペ
 クトセルロース。

2 前記ペクトセルロース中に含まれたペクチンにおけるイオン結
 合能を持つ活性基に、イオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗
10 菌剤とがイオン結合されている請求項 1 記載の抗菌性ペクトセルロー
 ス。

3 前記無機抗菌剤が銀、銅もしくはチタンまたはそれを含む金属化
 合物であり、前記有機抗菌剤が第 4 級アンモニウム、キチンまたはキト
 サンである請求項 1 記載の抗菌性ペクトセルロース。

15

4 前記ペクトセルロースが、コウゾ、ミツマタを含む和紙、綿、麻
 、レーヨン、ケナフ及びこれらの各原料の群から選ばれる素材に由来す
 る請求項 1 記載の抗菌性ペクトセルロース。

20 5 請求項 1 記載の抗菌性ペクトセルロースから構成された抗菌性
 ペクトセルロース繊維。

6 請求項 5 記載の抗菌性ペクトセルロース繊維を含む繊維製品。

25 7 前記繊維製品が、前記抗菌性ペクトセルロース繊維が単独で又は
 他の繊維と混合又は複合されて含まれている請求項 6 記載の繊維製品。

8 ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、当該
 ペクトセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペクチ

ン含有量に対して1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセル
5 ロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛。

9 前記ペクトセルロース繊維または前記ペクトセルロース繊維布帛が綿または麻からなる請求項8記載のペクトセルロース繊維または
10 ペクトセルロース繊維布帛。

10 前記酸がリン酸、硫酸または酢酸であり、前記塩基が水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化カルシウムであり、前記塩がこれらの酸と塩基から形成される塩であり、前記キレート剤がエチレンジ
15 アミン四酢酸またはニトリロ三酢酸である請求項8記載のペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛。

11 前記無機抗菌剤が銀、銅もしくはチタンまたはそれを含む金属化合物であり、前記有機抗菌剤が第4級アンモニウム、キチンまたはキ
20 トサンである請求項8記載のペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛。

12 ペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛を、当該ペクトセルロース繊維中に存在するペクチン含有量が処理前のペク
25 チン含有量に対して1～80質量%になるよう酸、塩基、それらの塩類、キレート剤およびペクチン分解酵素から成る群から選ばれる少なくとも一つの化学物質で処理してペクチン含有量を減少させ、処理したペクトセルロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛にイオン性の無機化合物抗菌剤または有機化合物抗菌剤を担持させた抗菌性ペクトセル

ロース繊維またはペクトセルロース繊維布帛の製造方法。

1 3 請求項 8 記載のペクトセルロース繊維からなる繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D06M15/03, D06M11/65, D06M13/292, D06M11/56, D06M16/00,
D06M11/71

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D06M15/03, D06M11/65, D06M13/292, D06M11/56, D06M16/00,
D06M11/71

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 54-160900 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 19 December, 1979 (19.12.79), Claim 1; examples 2, 3 (Family: none)	1-7
Y	JP 1237 B1 (Teikoku Seima Kabushiki Kaisha), 20 March, 1940 (20.03.40), Full text (Family: none)	1-13
Y	JP 57-163477 A (Asama Chemical Co., Ltd.), 07 October, 1982 (07.10.82), Page 2, upper right column, line 15 to lower left column, line 6 & US 4820520 A1	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2004 (04.06.04)

Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002789

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-163478 A (Asama Chemical Co., Ltd.), 07 October, 1982 (07.10.82), Claim 1 & US 4820520 A1	1-13
A	JP 2002-510756 A (Nobozaimusu A/S), 09 April, 2002 (09.04.02), Claim 1 & WO 99/51808 A	1-13
A	JP 58-220877 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 December, 1983 (22.12.83), Claim 1; example 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2002-521462 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims 1 to 3 & WO 00/06210 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06M15/03、D06M11/65、D06M13/292、D06M11/56、
D06M16/00、D06M11/71

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06M15/03、D06M11/65、D06M13/292、D06M11/56、
D06M16/00、D06M11/71

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 54-160900 A (日本石油株式会社) 1979. 12. 19 (ファミリーなし) 請求項1、実施例2, 3	1-7
Y	JP 1237 B1 (帝國製麻株式会社) 1940. 03. 20 (ファミリーなし) 全文	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直

4S

3233

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 57-163477 A (アサマ化成株式会社) 1982. 10. 07 第2頁右上欄第15行～左下欄第6行 & US 4820520 A1	1-13
A	J P 57-163478 A (アサマ化成株式会社) 1982. 10. 07 (ファミリーなし) 請求項1 & US 4820520 A1	1-13
A	J P 2002-510756 A (ノボザイムス アクティーゼ ルスカブ) 2002. 04. 09 請求項1 & WO 99/51808 A	1-13
A	J P 58-220877 A (三菱レイヨン株式会社) 1983. 12. 22 (ファミリーなし) 請求項1、実施例1	1-13
A	J P 2002-521462 A (ミネソタ マイニング アン ド マニュファクチャリング カンパニー) 2002. 07. 16 請求項1-3 & WO 00/06210 A	1-13